УДК 631.41: 631.416. 4

АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ КАК ПОЧВОУЛУЧШИТЕЛЕЙ СОРБЦИОННОГО ТИПА И ИСТОЧНИКА КАЛИЯ ДЛЯ РАСТЕНИЙ

В.П. Середина

Томский государственный университет
Тел.: (382-2)-415-405

Дана физико-химическая и минералогическая характеристика цеолитов. Рассмотрены данные полевых и модельных экспериментов по изучению влияния цеолитов на свойства почв. Показана роль и экологическое значение цеолитов как почвоулучшителей сорбционного типа и источника калия для растений.

Введение

Многогранные функции калия (экологические, физиолого-биохимические, агрохимические) и нарастающая отзывчивость культурных растений к этому биогенному элементу требуют пересмотра стратегии по отношению к оценке оптимизации содержания калия в почве. Особое значение приобретает калий в решении проблемы улучшения радиоэкологической ситуации в агроэкосистемах. В последние годы установлена весьма важная экологическая функция калия – снижение поступления радионуклидов в растения и накопления их в сельскохозяйственной продукции. О значимой роли калийных удобрений в снижении интенсивности миграции радионуклидов в системе почва - растение отмечают многие исследователи [1, 2]. Как показано в работах [3, 4], калий ингибирует поступление Cs-137 в культуры агроценозов. В связи с этим, внесение калийных удобрений, особенно на бедных минеральных почвах, является действенным приёмом снижения поступления радионуклидов в сельскохозяйственные культуры [5].

Механизм влияния калийных удобрений на загрязнение урожая Cs-137 работает при любой дозе калия, вносимого в почву. Наибольший эффект, как следует из работы [5], достигается при внесении высоких доз калия. Однако резкий спад применения калийных удобрений, наблюдающийся в последние годы [6], привёл к дефициту калия в агроэкосистемах, расширению географии потребности в калийных удобрениях, поиску новых источников улучшения калийного состояния почв и оценки их экологической и агрохимической роли. Особого внимания в этом плане заслуживает возможность применения природных цеолитов, прогнозные запасы которых в Кузбасском цеолитоносном районе [7] составляют 100 млн тонн, что характеризует это месторождение как одно из самых перспективных. Низкая себестоимость и уникальные свойства превратили цеолиты в ценнейший тип минерального сырья с широким промышленным и сельскохозяйственным использованием.

В настоящей работе представлены результаты изучения состава и свойств клиноптилолита Пегасского месторождения, а также исследование влияния цеолита на свойства и калийное состояние дерново-подзолистых почв легкого гранулометрического состава в условиях подтаёжной зоны Западной Сибири. Решение этих вопросов осуществлено в условиях модельного и полевого опытов. Лабораторный опыт проведен для изучения физико-химических свойств и компонентного состава цеолита, определения оптимальных размеров фракций цеолита применительно к дерново-подзолистым почвам и исследования влияния цеолита на основные параметры почв. В полевом опыте изучалось действие цеолита и цеолитизированных органических удобрений на свойства и калийный режим дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы.

1. Химико-минералогическая характеристика цеолита

Рентгендифрактометрический анализ исследуемого цеолита показал, что по подбору рефлексов данный цеолит относится к клиноптилолиту с небольшой примесью кварца. Сложный минералогический состав клиноптилолита представлен формулой:

$$(Na_2O)_{0,70}(CaO)_{0,10}(K_2O)_{0,15}(MgO)_{0,05}Al_2O_3(SiO_2)_{8,5...10,5}\cdot 6\text{-}7H_2O.$$

Основную долю в валовом химическом составе клиноптилолита составляет SiO_2 (62,7 %), содержание Al_2O_3 – 10,6 %, количество оксидов щелочных элементов – 5,9 %. Соотношение Si/Al в исследуемом цеолите составляет 5,9, что указывает на принадлежность его к клиноптилолиту. Цеолит Пегасского месторождения относится к высококремнистым. Последнее определяет его хорошие ионообменные свойства, термическую и химическую устойчивость, что очень важно в практическом отношении. В соответствии с литературными данными [7], в каркасе клиноптилолита не наблюдается существенных изменений даже при взаимодействии с весьма кислыми растворами ($pH<1$). Из этого следует, что клиноптилолит Пегасского месторождения целесообразнее всего использовать на кислых дерново-подзолистых почвах Западной Сибири. Наибольший эффект наблюдается при использовании клиноптилолита в аммиачной и калиевой форме; Пегасский цеолит по валовому анализу относится преимущественно к калиево-натриевым.

По катионному составу исследованный клиноптилолит является многокомпонентным (табл. 1). Значительную долю от суммы всех обменных катио-

Таблица 1. *Физико-химические свойства клиноптилолита*

Гигроскопическая влага, %	pH водн.	Гидролитическая кислотность, мг-экв./100 г	Обменные катионы, мг- экв./100 г / % от ЕКО						
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+} + Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	H^{+} + Al^{3+}	Сумма
5,0	6,6	0,8	54,1 / 86,6	4,5 / 7,2	58,6 / 93,8	3,6 / 5,8	0,3 / 0,5	0,04 / 0,06	62,5

нов составляют Ca^{2+} и Mg^{2+}, причем преобладающим катионом является кальций. В то же время в дерново-подзолистой почве сумма обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} составляет всего лишь 9,8 мг-экв. на 100 г почвы, что свидетельствует в целом о невысокой емкости катионного обмена (ЕКО) данных почв и указывает на возможность использования клиноптилолита Пегасского месторождения для повышения ёмкости поглощения и содержания обменных оснований.

Клиноптилолит является мощным резервом пополнения доступных для питания растений соединений калия. Анализ исследуемого цеолита показал преимущественное содержание обменной (3,6 мг-экв. на 100 г цеолита) и необменной (1,79 мг-экв. на 100 г цеолита) форм калия, что указывает на высокие ионообменные свойства клиноптилолита Пегасского месторождения в отношении данного элемента.

2. Влияние цеолита на свойства почв

Пегасский цеолит показывает повышенную селективность к ионам Ca^{2+} и Mg^{2+}, что ведет к увеличению емкости катионного обмена исследуемых почв (табл. 2).

Как известно, генетические ресурсы органических и минеральных коллоидов, являющихся носителями поглотительной способности легких по гранулометрическому составу почв, крайне невелики. Следовательно, можно считать, что в данных почвах ограничена способность к поглощению и удержанию питательных элементов. Клиноптилолит, внесенный в почву, приводил к повышению количества обменных катионов. Особенно ярко это проявилось в вариантах с дозой клиноптилолита 4 мг на 100 г почвы. При внесении в почву в различной степени измельченного цеолита, с увеличением дисперсности материала относительное содержание в ней активной минеральной фракции с высокими ионообменными свойствами естественно возрастает, вследствие чего увеличивается содержание обменных катионов. Варианты лабораторного опыта с внесением цеолита размерностью 1,0...0,5 и <0,5 мм характеризуются повышенным содержанием суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} по сравнению с теми вариантами, где использовалась фракция 1...3 мм.

Под влиянием цеолита уменьшается гидролитическая кислотность при соответствующем увеличении суммы обменных катионов; в связи с этим, почва из разряда ненасыщенных основаниями переходит в разряд насыщенных. Анализируемая в опыте дерново-подзолистая почва отличается неустойчивым во времени режимом кислотности: среднее значение pH солевой вытяжки на контрольном варианте (1 срок) составило 5,0. В соответствии с величиной pH, данная почва является кислой и средне нуждается в известковании. Это подтверждается анализом степени насыщенности основаниями, которая в дерново-подзолистой почве опытного участка составляет 63 %. Внесение клиноптилолита способствовало снижению потенциальной кислотности почв, обнаруживая эффект нейтрализации, аналогичный известкованию, благодаря чему дерново-подзолистая почва переходит

Таблица 2. *Влияние клиноптилолита на физико-химические свойства дерново-подзолистой почвы*

Содержание клиноптилолита, г на 100 г почвы	Размер фракций клиноптилолита, мм	Гидролитическая кислотность, мг-экв. на 100 г почвы	Обменные катионы, мг-экв. на 100 г почвы			Степень насыщенности основаниями, %
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма	
1 срок						
Контроль	–	5,2	7,3	1,7	9,0	63
1	1–3	4,2	10,4	1,1	11,5	73
2	1–3	4,4	9,9	1,9	11,8	73
4	1–3	4,8	10,6	2,2	12,8	79
1	1–0,5	4,6	10,4	1,4	11,8	72
1	<0,5	4,3	10,7	1,8	12,5	74
2 срок						
Контроль	–	4,3	7,4	1,5	8,9	67
1	1–3	2,8	10,4	1,1	11,5	80
2	1–3	2,7	9,9	1,8	11,7	81
4	1–3	2,9	9,6	2,2	11,8	81
1	1–0,5	2,5	10,8	1,2	12,0	81
1	<0,5	2,7	10,6	1,5	12,1	81

в категорию почв, слабо нуждающихся в известковании. Изучение последействия цеолитов выявило его эффективность не только в год внесения, но и в последующие годы.

3. Влияние цеолита на калийное состояние почв

Изучение содержания всех форм калия в дерново-подзолистых почвах в условиях полевого опыта показало, что внесение подстилочного навоза, цеолитизированного навоза и цеолита вызвало повышение количества обменного и водорастворимого калия. В соответствии с группировкой почв по содержанию водорастворимого калия, исходная дерново-подзолистая почва относится к разряду малообеспеченных, тогда как внесение цеолитизированного навоза, цеолита и органических удобрений обеспечивает переход дерново-подзолистой почвы в группу среднеобеспеченных элементом. Присутствие большой дозы цеолита в цеолитизированном навозе (доза кормления коров 350 г/сутки) обеспечивает более высокое содержание водорастворимого калия. Этот эффект, по-видимому, связан с закреплением калия удобрений в решетке цеолита в первые сроки опыта и с постепенной отдачей в дальнейшем. Действие подстилочного навоза на почву было более эффективным в первый год исследования; весной следующего года содержание водорастворимого калия стало ниже, чем в вариантах с цеолитизированным навозом. При внесении чистого цеолита в дозе 900 кг/га происходит незначительное увеличение водорастворимого калия по сравнению с контрольным вариантом, что связано с низким содержанием водорастворимой формы калия в составе цеолита. Изучение влияния цеолита на калийное состояние дерново-подзолистой почвы в условиях модельного опыта (табл. 3) показало, что применение чистого цеолита на почве с низким содержанием обменной формы калия вызывает первоначально ухудшение калийного режима в связи с фиксацией цеолитом подвижного калия. Анализ влияния дисперсности цеолита на фиксацию калия дает возможность предположить, что с уменьшением размера фракций цеолита уменьшается степень необменного поглощения, что связано с возможным разрушением каналов в структуре цеолита при механическом воздействии в процессе дробления.

Изменение режима обменного калия в варианте с внесением удобрений в виде подстилочного и цеолитизированного навоза показывает, что содержание подвижных форм калия в данных вариантах варьирует сильнее по сравнению с контрольными, что, вероятно, связано со смещением калийного равновесия в сторону образования легкорастворимых форм при внесении органических удобрений. Поддержание же определенного равновесия калийного уровня в почве определяется направленностью процессов мобилизации-фиксации калия. Особенно ярко это проявляется, как было показано ранее [8], в дерново-подзолистых почвах легкого гранулометрического состава, десорбирующих калий значительно интенсивнее, чем другие почвы. При внесении цеолита в почву в условиях лабораторного эксперимента наблюдалась общая тенденция повышения содержания обменного калия независимо от дисперсности фракций цеолита, что подтверждается также данными полевого опыта. Причем, во второй срок компостирования почвы с цеолитом значения обменного калия увеличиваются в большей степени по сравнению с первым сроком, что, вероятно, связано с переходом калия из необменного состояния в обменное под влиянием фиксации цеолитом его водорастворимой формы.

Установлено, что значительная часть калия в общем выносе приходится на долю его необменной формы. Возможна и обратная трансформация, то есть переход фиксированного калия в легкоподвижные формы. Переход природного фиксированного калия в обменное состояние связан с большой затратой энергии и совершается гораздо медленнее, чем переход искусственно фиксированного. Он связан с разрушением и видоизменением тетра-

Таблица 3. *Влияние клиноптилолита на содержание форм калия дерново-подзолистой почвы в условиях модельного опыта*

Содержание клиноптилолита, г на 100 г почвы	Фракции клиноптилолита, мм	Калий, мг на 100 г почвы		
		Необменный (по Пчелкину)	Обменный	Водорастворимый
1 срок				
Контроль	–	14,3	3,0	1,8
1	1–3	14,6	4,0	1,4
2	1–3	16,1	6,3	1,3
4	1–3	17,8	10,6	0,8
1	1–0,5	15,5	5,9	1,3
1	< 0,5	16,0	4,9	1,6
2 срок				
Контроль	–	14,6	6,7	1,9
1	1–3	12,6	8,5	1,4
2	1–3	13,4	9,1	1,2
4	1–3	14,4	26,9	1,0
1	1–0,5	12,9	9,2	1,4
1	< 0,5	12,9	8,5	1,3

и октаэдрической основы кристаллической решетки минералов, в результате чего часть ионов фиксированного калия удерживается с меньшей силой. Наиболее значительное увеличение (до 20 мг на 100 г почвы) необменного калия наблюдалось в варианте с внесением подстилочного навоза. В остальных вариантах произошло слабое увеличение данной формы калия по сравнению с контролем.

Для более полной характеристики обеспеченности почв калием недостаточно только оценки его обменной формы, потому что эмпирический и произвольный характер многих методов не всегда удовлетворяет практические исследования. Известны теоретически обоснованные методы определения на основе химической термодинамики. Термодинамические потенциалы реакций характеризуют их направление и состояние равновесия, они позволяют моделировать почвенные процессы и прогнозировать действие удобрений. Исследование калийного потенциала (pK – 0,5pCa) в условиях полевого опыта показало снижение его значений под влиянием цеолита, что свидетельствует об улучшении калийного состояния данных вариантов. Наибольший эффект отмечен на вариантах с внесением цеолитизированного навоза в первый год его действия: наблюдается значительное уменьшение калийного потенциала (3,23) по сравнению с контролем (3,61). Одновременно происходит увеличение активности ионов калия. В соответствии с литературными данными, pK – 0,5pCa слабоокультуренных дерново-подзолистых почв находится в пределах 3,15...3,30. Калийные потенциалы изученных дерново-подзолистых почв имеют еще более высокие значения, что указывает на неблагоприятные условия калийного питания растений. Известно, что чем больше калийный потенциал, тем больше энергии необходимо затратить, чтобы вытеснить обменный калий почвенного поглощающего комплекса катионом Ca^{2+}. Существует взаимосвязь интенсивного и емкостного факторов подвижности химических элементов с химическим равновесием почвенных процессов – адсорбцией и растворимостью труднорастворимых соединений почвы. Показатели интенсивности – концентрация элемента и его активность в почвенном растворе – определяют его доступность на данный момент. Показатели емкости определяют способность твердой фазы пополнять концентрацию элемента при ее уменьшении.

Критический уровень в оценке обеспеченности почвы элементами питания, в частности, калием, определяет интенсивный показатель. Показатель же емкости, вероятно, не представляет в этом случае достаточный объём информации о доступности химических элементов растениям. Понижение значений калийного потенциала в год внесения цеолита говорит о снижении энергии вытеснения и о выходе иона калия из обменных позиций в раствор. Одновременно изменяется состав почвенного поглощающего комплекса, связанный с закреплением Ca^{2+}, что свидетельствует об увеличении емкости катионного обмена исследуемой почвы. Зависимость между активностью K^{+} и содержанием данного иона подтверждается результатами исследований: с увеличением концентрации калия в почвенном растворе происходит повышение активности ионов калия, вместе с тем значения калийного потенциала закономерно уменьшаются.

Различные почвы при близких значениях калийного потенциала могут обладать неодинаковой способностью противостоять изменению калийного потенциала под влиянием растительности. Более полную характеристику калийного состояния почвы и обеспеченности растений калием дает величина потенциальной буферной способности почв относительно калия ($ПБС^{K}$), то есть способность поддерживать калий на определенном уровне, независимо от выноса калия растениями или внесения с удобрениями. Следовательно, характеристика доступности калия растениям включает в качестве одного из критериев потенциальную буферную способность, которая характеризует ответную реакцию почвы при разных системах удобрения и мелиорации в виде изменения $ПБС^{K}$.

Определение значений $ПБС^{K}$ в условиях опыта показало устойчивое повышение буферной способности почв всех вариантов по сравнению с контролем. Максимальное увеличение $ПБС^{K}$ наблюдается в вариантах с внесением цеолитизированных удобрений, что более, чем в 1,3 раза выше $ПБС^{K}$ контрольного варианта. Причем, это увеличение происходит постепенно, что, очевидно, связано с пролонгирующим действием цеолита.

Заключение

Изученные природные цеолиты имеют высокую ёмкость катионного обмена, превышающую во много раз показатели легкосуглинистых дерново-подзолистых почв. Минералы группы цеолита имеют благоприятный химический состав и содержат в обменно-поглощенном состоянии дефицитные для легких почв элементы – кальций, калий и магний. Можно отметить положительное влияние цеолита Пегасского месторождения на свойства дерново-подзолистой почвы, выраженное в повышении содержания обменных катионов, увеличении степени насыщенности почв основаниями, понижении гидролитической кислотности, а также в нормализации кислотного режима. Результаты исследований указывают на целесообразность использования клиноптилолита Пегасского месторождения для улучшения калийного режима дерново-подзолистых почв и увеличения доступных для питания растений форм калия. Таким образом, цеолиты могут служить в качестве мелиорантов кислых почв; они также являются удобрениями пролонгированного действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дричко В.Ф., Поникарова Т.М. Системы методов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения. — М.: Труды Почв. института им. В.В. Докучаева, 1992.
2. Алексахин Р.М., Моисеев И.Т., Тихомиров Ф.А. // Агрохимия. — 1992. — № 8. — С. 127.
3. Алексахин Р.М., Ратников А.Н., Санжарова Н.И., Жигарева Т.Л., Круглов С.В. // Вестник РАСХН. — 1996. — № 4. — С. 18.
4. Буланцев Ю.В. // Агрохимия. — 1994. — № 11. — С. 141.
5. Прищеп Н.И., Просянников Е.В., Коровяковская С.О. Совершенствование методологии агрохимических исследований. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997.
6. Минеев В.Г. Агрохимия и экологические функции калия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999.
7. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья. — М.: Недра, 1987.
8. Середина В.П. Калий в автоморфных почвах на лёссовидных суглинках. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984.